

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-157754

(43)Date of publication of application : 20.06.1995

(51)Int.Cl.

C09K 11/06
H05B 33/14

(21)Application number : 05-338934

(71)Applicant : RICOH CO LTD

(22)Date of filing : 02.12.1993

(72)Inventor : TAMOTO NOZOMI
NAGAI KAZUKIYO
ADACHI CHIHAYA
SAKON HIROTA

(30)Priority

Priority number : 05280541

Priority date : 14.10.1993

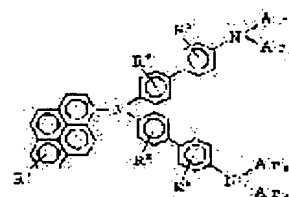
Priority country : JP

(54) ELECTROLUMINESCENT DEVICE

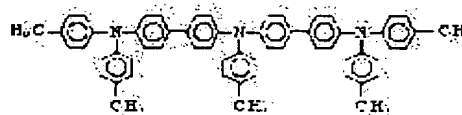
(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the device having an organic compound layer with the constituent being a pyrene compound having specific structure, capable of sustaining both sufficient luminance and luminescent performance for a long time, and excellent in durability.

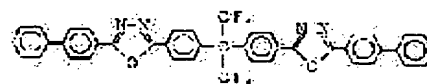
CONSTITUTION: This device can be obtained by sandwiching an organic compound layer with the constituent being a compound of formula I [R1 and R2 are each H, halogen, alkyl, etc.; Ar1 and Ar2 are each (substituted) aryl]. The compound of formula I is pref. used as a luminescent layer or positive hole transport layer. Specifically, this device is obtained, for example, by the following processes: a hole transport layer consisting of a triphenylamine derivative of formula II, a luminescent layer consisting of a compound of formula I, an electron transport layer consisting of an oxadiazole compound of formula III and the anode consisting of Mg:Ag alloy with the atom ratio of (10:1) are formed successively in this order by vacuum deposition on a tin oxide-indium anode-bearing glass substrate.



I



II



III

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

BEST AVAILABLE COPY

THIS PAGE BLANK (USPTO)

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-157754

(43) 公開日 平成7年(1995)6月20日

(51) Int.Cl.⁶

C 0 9 K 11/06

H 0 5 B 33/14

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

Z 9159-4H

審査請求 未請求 請求項の数 3 F D (全 14 頁)

(21) 出願番号 特願平5-338934

(22) 出願日 平成5年(1993)12月2日

(31) 優先権主張番号 特願平5-280541

(32) 優先日 平5(1993)10月14日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000006747

株式会社リコー

東京都大田区中馬込1丁目3番6号

(72) 発明者 田元 望

東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式

会社リコー内

(72) 発明者 永井 一清

東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式

会社リコー内

(72) 発明者 安達 千波矢

東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式

会社リコー内

(74) 代理人 介理士 池浦 敏明 (外1名)

最終頁に続く

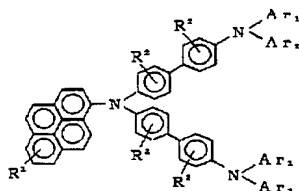
(54) 【発明の名称】 電界発光素子

(57) 【要約】

【構成】 陽極及び陰極と、これらの間に挟持された一層または複数層の有機化合物より構成される電界発光素子において、前記有機化合物層のうち少なくとも一層 *

*が、下記一般式 (I) (化1) で表わされる有機化合物を構成成分とする層であることを特徴とする電界発光素子。

【化1】



(I)

(式中、R¹、R²は、それぞれ一つまたは複数の水素原子、ハロゲン原子、置換もしくは無置換のアルキル基、アルコキシ基、あるいはアリール基を表し、各々が同一でも異なっても良い。また、Ar₁、Ar₂は、置換もしくは無置換のアリール基を表し、各々が同一でも異

なっても良い。)

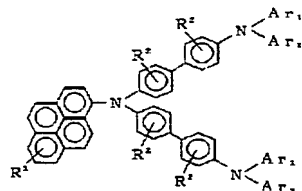
【効果】 有機化合物の構成材料として、前記一般式 (I) 化1 で表わされる化合物を用いた事から、発光性能が長期間にわたって持続し、耐久性に優れたものである。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 陽極及び陰極と、これらの間に挟持された一層または複数層の有機化合物層より構成される電界発光素子において、前記有機化合物層のうち少なくとも*

*一層が、下記一般式(1) (化1) で表される有機化合物を構成成分とする層であることを特徴とする電界発光素子。

【化1】



(1)

(式中、 R^1 、 R^2 は、それぞれ一つまたは複数の水素原子、ハロゲン原子、置換もしくは無置換のアルキル基、アルコキシ基、あるいはアリール基を表し、各々が同一でも異なっても良い。また、 Ar_1 、 Ar_2 は、置換もしくは無置換のアリール基を表し、各々が同一でも異なっても良い。)

【請求項2】 陽極及び陰極の間に、一層以上の発光層及び一層以上の正孔輸送層を構成要素として含有する電界発光素子、あるいは陽極及び陰極の間に一層以上の正孔輸送層及び一層以上の発光層及び一層以上の電子輸送層を構成要素として含有する電界発光素子において、前記正孔輸送層のうち少なくとも一層が、請求項1に記載の一般式(1) で表される有機化合物を構成成分とする層であることを特徴とする電界発光素子。

【請求項3】 陽極及び陰極の間に、一層以上の正孔輸送層及び一層以上の発光層を構成要素として含有する電界発光素子、あるいは陽極及び陰極の間に一層以上の発光層及び一層以上の電子輸送層を構成要素として含有する電界発光素子、あるいは陽極及び陰極の間に一層以上の正孔輸送層及び一層以上の発光層及び一層以上の電子輸送層を構成要素として含有する電界発光素子、あるいは陽極及び陰極の間に発光層が形成された有機単層素子構造を有する電界発光素子において、前記発光層のうち少なくとも一層が、請求項1に記載の一般式(1) で表される有機化合物を構成成分とする層であることを特徴とする電界発光素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、発光性物質からなる発光層を有し、電界を印加することにより電気エネルギーを直接光エネルギーに変換でき、従来の白熱灯、蛍光灯あるいは発光ダイオード等とは異なり、低消費電力発光体、微小体積発光体、軽量発光体あるいは大面積の面状発光体の実現を可能にする電界発光素子に関する。

【0002】

【従来の技術】 近年、情報機器の多様化及び省スペース化に伴い、CRTよりも低消費電力で空間占有面積の少ない平面表示素子へのニーズが高まっている。このような平面表示素子としては、液晶、プラズマディスプレイ

などがあるが、特に最近では自己発光型で表示が鮮明な、また直流低電圧駆動が可能な有機電界発光素子への期待が高まっている。有機電界発光素子の素子構造としては、これまで2層構造(ホール注入電極と電子注入電極の間に、ホール輸送層と発光層が形成された構造(SH-A構造)(特開昭59-194393号, Appl. Phys. Lett. 51, 913 (1987)、または、ホール注入電極と電子注入電極の間に発光層と電子輸送層とが形成された構造(SH-B構造)(USP No. 5, 085947、特開平2-25092号, Appl. Phys. Lett. 55, 1489 (1989))、あるいは3層構造(ホール注入電極と電子注入電極との間にホール輸送層と発光層と電子輸送層とが形成された構造(DH構造)(Appl. Phys. Lett. 57, 531 (1990))の素子構造が報告されている。

【0003】 上記ホール注入電極としては、AuやITO(酸化錫インジウム)などの様な仕事関数の大きな電極材料を用い、電子注入電極としては、Ca、Mg、Al等及びそれらの合金等の仕事関数の小さな電極材料を用いる。また、現在まで、上記ホール輸送層、発光層、電子輸送層に使用可能な材料として様々な有機化合物が報告されている。これらに使用される有機材料としては、例えば、ホール輸送層としては芳香族第3級アミンが、発光層材料としてはアルミニウムトリソキシシ(特開昭59-194393、特開昭63-295695)、スチリルアミン誘導体、スチリルベンゼン誘導体等(特開平2-209988)が、また、電子輸送層としては、オキサジアゾール誘導体等(日本化学会誌No. 11, p1540 (1991)が報告されている。現在まで、様々な素子構造及び有機材料を用いることにより、初期的には1000cd/m²以上の高輝度発光、駆動電圧10V程度の素子が得られているが、連続駆動を行った場合、従来の有機材料では数時間で光出力の低下、駆動電圧の上昇が観測され、EL素子の長期耐久性には大きな問題を抱えている。特に青色発光素子においては、まだ材料の探索が十分に行われておらず、発光効率の向上など多くの課題が残されている。これらの例を含め有機化合物を発光体とするキャリア注入型電界

発光素子はその研究開発の歴史も浅く、未だその材料研究やデバイス化への研究が十分になされているとは言えず、現状では更なる輝度の向上、発光波長のコントロールあるいは耐久性の向上など多くの課題を抱えているのが実状である。

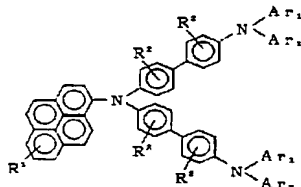
【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記従来技術の実情に鑑みて成されたものであり、その目的は十分な輝度と発光性能が長時間に亘って持続する耐久性に優れた有機電界発光素子（有機EL素子）を提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記課題を解決するための有機EL素子の構成要素について鋭意検討した結果、陽極及び陰極と、これらの間に挟持された一層または複数層の有機化合物層より構成される電界発光層素子において、前記有機化合物層のうち少なくとも一層を、特定なピレン系化合物を構成成分とする層とすることにより、上記課題に対し有効な電界発光素子を提供できることを見いだした。

【0006】また、陽極及び陰極の間に、一層以上の発光層及び一層以上の正孔輸送層を構成要素として含有する電界発光素子、あるいは陽極及び陰極の間に一層以上の正孔輸送層及び一層以上の発光層及び一層以上の電子*



(I)

（式中、 R^1 、 R^2 は、それぞれ一つまたは複数の水素原子、ハロゲン原子、置換もしくは無置換のアルキル基、アルコキシ基、あるいはアリール基を表し、各々が同一でも異なっても良い。また、 Ar_1 、 Ar_2 は、置換もしくは無置換のアリール基を表し、各々が同一でも異なっても良い。）また、本発明によれば、陽極及び陰極の間に、一層以上の発光層及び一層以上の正孔輸送層を構成要素として含有する電界発光素子、あるいは陽極及び陰極の間に、一層以上の正孔輸送層及び一層以上の発光層及び一層以上の電子輸送層を構成要素として含有する電界発光素子において、前記正孔輸送層のうち少なくとも一層が、上記一般式（I）（化1）で表される有機化合物を構成成分とする層であることを特徴とする電界発光素子が提供され、更には、陽極及び陰極の間に、一層以上の正孔輸送層及び一層以上の発光層を構成要素として含有する電界発光素子、あるいは陽極及び陰極の間に一層以上の発光層及び一層以上の電子輸送層を構成要素として含有する電界発光素子、あるいは陽極及び陰極の間に、一層以上の正孔輸送層及び一層以上の発光層及び一層以上の電子輸送層を構成要素として含有する電界発光素子において、前記発光層のうち少なくとも一層が、上記一般式（I）（化1）で表される有機化合物を構成成分とする層であることを特徴とする電界発光素子が提供される。

*輸送層を構成要素として含有する電界発光素子において、前記正孔輸送層のうち少なくとも一層を、特定なピレン系化合物を構成成分とする層とすることによって更に有効な電界発光素子を提供できることを見いだした。

【0007】更に、陽極及び陰極の間に、一層以上の正孔輸送層及び一層以上の発光層を構成要素として含有する電界発光素子、あるいは陽極及び陰極の間に一層以上の発光層及び一層以上の電子輸送層を構成要素として含有する電界発光素子、あるいは陽極及び陰極の間に、一層以上の正孔輸送層及び一層以上の発光層及び一層以上の電子輸送層を構成要素として含有する電界発光素子、あるいは陽極及び陰極の間に発光層が形成された有機単層素子構造を有する電界発光素子において、前記発光層のうち少なくとも一層を、特定なピレン系化合物を構成成分とする層とすることによっても同様に有効な電界発光素子を提供できることを見いだした。

【0008】すなわち、本発明によれば、陽極及び陰極と、これらの間に挟持された一層または複数層の有機化合物層より構成される電界発光素子において、前記有機化合物層のうち少なくとも一層が、下記一般式（I）（化1）で表される有機化合物を構成成分とする層であることを特徴とする電界発光素子が提供される。

【化1】

光層及び一層以上の電子輸送層を構成要素として含有する電界発光素子、あるいは陽極及び陰極の間に発光層が形成された有機単層素子構造を有する電界発光素子において、前記発光層のうち少なくとも一層が、上記一般式（I）（化1）で表される有機化合物を構成成分とする層であることを特徴とする電界発光素子が提供される。

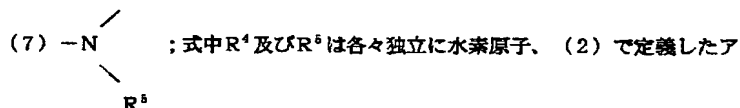
【0009】本発明は前記したように有機化合物層の少なくとも一層に特定なピレン系化合物を含有させたものであるが、かかる前記一般式（I）（化1）で表される化合物について以下に具体例を挙げて説明する。ただし、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0010】前記一般式（I）における R_1 、 R_2 としては具体的に次のような基を挙げることができる。

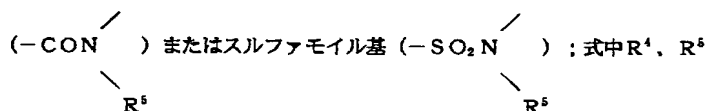
- （1）ハロゲン原子、水素原子、トリフルオロメチル基、シアノ基、ニトロ基、
- （2）アルキル基；好ましくは $C_1 \sim C_6$ とりわけ $C_1 \sim C_4$ の直鎖または分岐鎖のアルキル基である。
- （3）アリール基；炭素環式あるいは複素環式芳香環であり、フェニル、ビフェニル、ターフェニル、ナフチ

5

ル、アントリル、アセナフテニル、フルオレニル、フェナントリル、インデニル、ピレニル、ピリジル、ピリミジル、フラニル、ピロニル、チオフェニル、キノリル、ベンゾフラニル、ベンゾチオフェニル、インドリル、カルバゾリル、ベンゾオキサゾリル、キノキサリル、ベンゾイミダゾリル、ピラゾリル、ジベンゾフラニル、ジベンゾチオフェニル等を示し、これらのアリール基は更にハロゲン原子、水酸基、シアノ基、ニトロ基、アルキル*

 R^4 

ルキル基、アセチル基、ベンゾイル基等のアシル基、または(3)で定義したアリール基を表わし、またピペリジル基、モルホルル基のように、 R^4 と R^5 が窒素原子と共同で環を形成しても良い。またユロリジル基のようにアリール基上の炭素原子と共同で環を形成しても良い。 ※

 R^4 

及び R^6 は上記で定義した意味を表わす。但し R^4 及び R^5 においてアリール基上の炭素原子と共同で環を形成する場合を除く。

(10) メチレンジオキシ基またはメチレンジチオ基等のアルキレンジオキシ基またはアルキレンジチオ基。

(11) スチリル基($-CH=CH-C_6H_5-R^7$)

R^7 は(1)～(10)で定義した置換基又は水素原子を表わす。また、前記一般式(1)(化1)における Ar_1 及び Ar_2 の具体例としては、スチリル、フェニル、ナフチル、アントリル、アセナフテニル、フルオレニル、フェナントリル、インデニル、ピレニル、ピリジ

6

*基、アリール基、アルコキシ基、アミノ基等で置換されていてもよい。

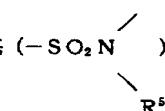
(4) アルコキシ基($-OR^3$)： R^3 は(2)で定義したアルキル基を表わす。

(5) アリールオキシ基；アリール基として(3)で定義した基を示す。

(6) アルキルチオ基($-SR^3$)： R^3 は(2)で定義した基を示す。

※(8) アルコキシカルボニル基($-COOR^6$)： R^6 は(2)で定義したアルキル基、または(3)で定義したアリール基を表わす。

(9) アシル基($-COR^6$)、スルホニル基($-SO_2R^6$)、カルバモイル基

 R^4 

ル、ピリミジル、フラニル、ピロニル、チオフェニル、キノリル、ベンゾフラニル、ベンゾチオフェニル、インドリル、カルバゾリル、ベンゾオキサゾリル、キノキサリル、ベンゾイミダゾリル、ピラゾリル、ジベンゾフラニル、ジベンゾチオフェニル基等を表わし、更にこれらのアリール基は、それぞれ前記 R^1 、 R^2 と同様の(1)～(11)で表わされる置換基を有していても良い。

【0012】次に、本発明で使用される前記一般式(1)で表わされるビレン系化合物の具体例を以下に示す。

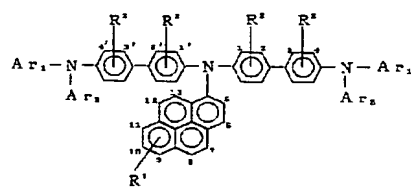
【表1-(1)】

(5)

特開平7-157754

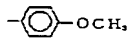
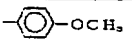
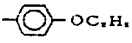
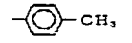
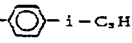
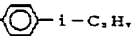
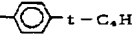
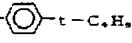
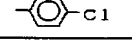
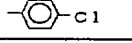
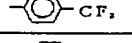
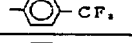
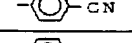
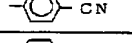
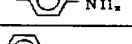
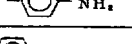
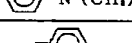
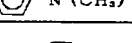




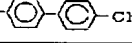
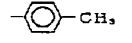
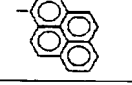
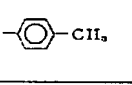
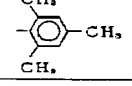
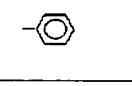


7

8

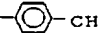

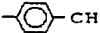
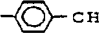
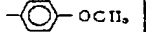
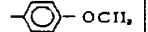
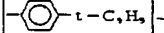
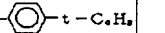








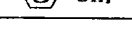
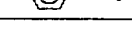
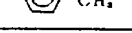




化合物No.	Ar ₁	Ar ₂	R ₁	R ₂
1			-H	-H
2			-H	-H
3			-H	-H
4			-H	-H
5			-H	-H
6			-H	-H
7			-H	-H
8			-H	-H
9			-H	-H
10			-H	-H
11			-H	-H
12			-H	-H

【表1-(2)】

化合物No.	Ar ₁	Ar ₂	R ₁	R ₂
13			-H	-H
14			-H	-H
15			-H	-H
16			-H	-H
17			-H	-H
18			-H	-H
19			-H	-H
20			-H	-H
21			-H	-H
22			-H	-H
23			-H	-H
24			-H	-H
25			-H	-H
26			-H	-H
27			-H	1,4,1',4' ジCH ₃

【表1-(3)】

化合物No.	Ar ₁	Ar ₂	R ₁	R ₂
28			-H	1,4,1',4'-ジCH ₃
29			-H	1,4,1',4'-ジCH ₃
30			-H	1,4,1',4'-ジCH ₃
31			-H	1,4,1',4'-ジCH ₃
32			-H	2,3,2',3'-ジCl
33			9-CH ₃	-H
34			6,9,11-トリCH ₃	-H
35			6,9,11-トリCH ₃	-H
36			18-N(CH ₃) ₃	-H
37			18-N() ₃	-H

【0013】本発明における電界発光素子は、以上で説明した有機化合物を真空蒸着法、溶液塗布法等により、有機化合物層全体で0.5μmより小さい厚み、さらに好ましくは、各有機化合物層を10nm～100nmの厚みに薄膜化することにより有機化合物層を形成し、陽極及び陰極で直接または間接的に挟持することにより構成される。また、構成有機化合物が著しく薄膜形成能に富む場合、10nm以下の膜厚において層を形成することも可能である。また、別の有機化合物層中やポリマー半導体層中に添加剤としてドーピングさせることも有効である。また逆に本発明で説明される各有機化合物層中に添加物として他の物質を複数種でも添加することもできる。

【0014】本発明の電界発光素子は発光層に電氣的にバイアスを印加し発光させるものであるが、わずかなピンホールによって短絡をおこし、素子として機能しなくなる場合もあるので、有機化合物層の形成には皮膜形成性に優れた化合物を併用することが望ましい。さらにこのような皮膜形成性に優れた化合物とポリマー結合剤を組み合わせ有機化合物層を形成することもできる。この場合に使用できるポリマー結合剤としては、ポリスチレン、ポリビニルトルエン、ポリ-N-ビニルカルバゾール、ポリメチルメタクリレート、ポリメチルアクリレート、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリアミド等を挙げることができる。

【0015】陽極材料としては、ニッケル、金、白金、パラジウムやこれらの合金あるいは酸化スズ(SnO₂)、酸化スズ-インジウム(ITO)、ヨウ化銅などの仕事関数の大きな金属やそれらの合金、化合物、更にはポリ(3-メチルチオフェン)等のポリアルキルチオフェンやポリピロール、ポリアリーレンビニレン等

の導電性ポリマーなどを用いることができる。金属と導電性ポリマーの積層体としても良い。一方、陰極材料としては、仕事関数の小さな銀、錫、鉛、カルシウム、マグネシウム、マンガン、インジウム、アルミニウム、或はこれらの合金が用いられる。陽極及び陰極として使用する材料のうち少なくとも一方は、素子の発光波長領域において十分透明であることが望ましい。具体的には80%以上の光透過率を有することが望ましい。しかし、端面発光の素子形態をとるときにはむしろ両極とも光反射率が大きい方が望ましい。

【0016】本発明の電界発光素子は以上の各層をガラス、プラスチックフィルム等の透明基板上に順次積層されて素子として構成されるわけであるが、素子の安定性の向上、特に大気中の水分、酸素に対する保護のために、別に保護層を設けたり、素子全体をセル中にいれ、シリコンオイルや乾燥剤等を封入、もしくは、真空セル中に封入してもよい。

【0017】以下、図面に沿って本発明をさらに詳細に説明する。図1～7においては、1は基板、2、4は電極、3aは発光層、3bは電子輸送層、3cは正孔輸送層である。図1は、基板上に電極2を設け、電極2上に発光層3aを単独で設け、その上に電極を設けた構成のものである。図2は、図1において電極2と発光層3aの間に正孔輸送層3cを設けたものである。図3は、図1において発光層3aと電極4の間に電子輸送層3bを設けたものである。図4は、図3において電極2と発光層3aとの間に正孔輸送層3cを設けたものである。以上代表的な構成例について図示したがこれらは最も基本的な構成例であり、さらに電荷輸送性を向上させるための層等が各所に挿入されていても良い。例えば、図5は、図2において正孔輸送層3cが少なくとも2層以上

の層からなる場合であり、図6は、図3において電子輸送層3bが少なくとも2層以上の層からなる場合である。また、図7は、図4において、正孔輸送層と電子輸送層の何れかもしくは両層が少なくとも2層以上の層からなる場合である。これら複数の有機化合物層はその役割によって異なる名称で呼ばれることがある。例えば、正孔輸送層が正孔注入層であったり、電子バリアー層であったり、励起子バリアー層であったりする。本発明においては正孔輸送層とは発光層と陽極電極の間の全ての有機化合物層を意味し、電子輸送層とは発光層と陰極電極の間の全ての有機化合物層を意味する。また、発光層が複数存在するようなタンデム型積層構成をとる場合にも適用される。また、本発明においては、透明陽極を透明基板上に形成し、図1～図7のような構成とすることが望ましいが、場合によっては、その逆構成をとっても良い。

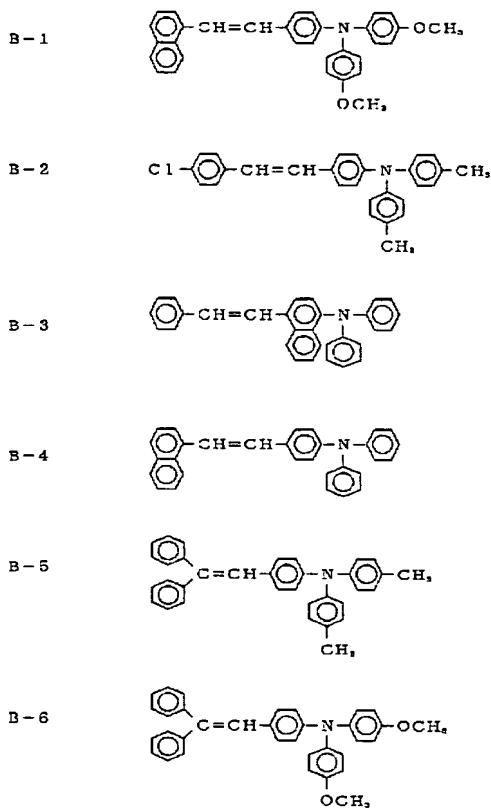
【0018】本発明の中で組み合わせて使用される各種材料については正孔輸送性、電子輸送性、発光性等の機能を有するものであればいずれのものも使用できるが、例えば以下に示す従来公知のものが使用できる。

【0019】発光層材料としては、固体において強い蛍光を有し50nm以下の薄膜において緻密な膜を形成する物質が好ましい。これまで有機EL素子の発光層に用いられてきた従来公知の材料はすべて本発明の有機EL素子に適用することができる。たとえば、金属キレート化オキシノイド化合物（8-ヒドロキシキノリン金属錯体）（特開昭49-194393、特開昭63-295695）、1,4ジフェニルブタジエンおよびテトラフェニルブタジエンのようなブタジエン誘導体、クマリン誘導体、ベンズオキサゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、オキサゾール誘導体、チアジアゾール誘導体、スチリルアミン誘導体、ビススチリルベンゼン誘導体（特開平2-247277）、トリススチリルベンゼン誘導体（特開平3-296595）、ビススチリルアントラセン誘導体（特開平3-163186）、ペリノン

誘導体、アミノピレン誘導体等は優れた発光層材料である。以下に本発明で有用な発光層材料の具体例について示す。

【0020】

【表2-(1)】



【0021】

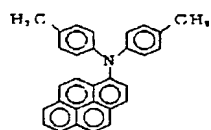
【表2-(2)】

(9)

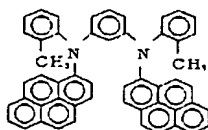
15

16

B-7



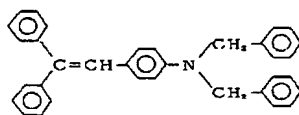
B-8



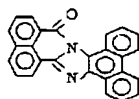
B-9



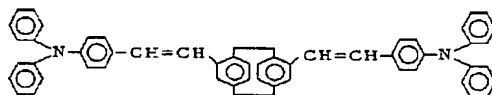
B-10



B-11



B-12



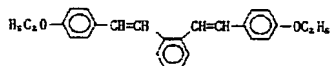
[0022]

【表2-(3)】

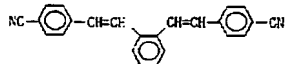
17

18

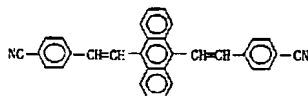
B-13



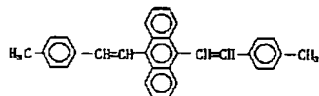
B-14



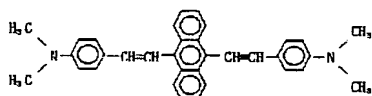
B-15



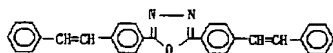
B-16



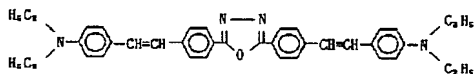
B-17



B-18



B-19

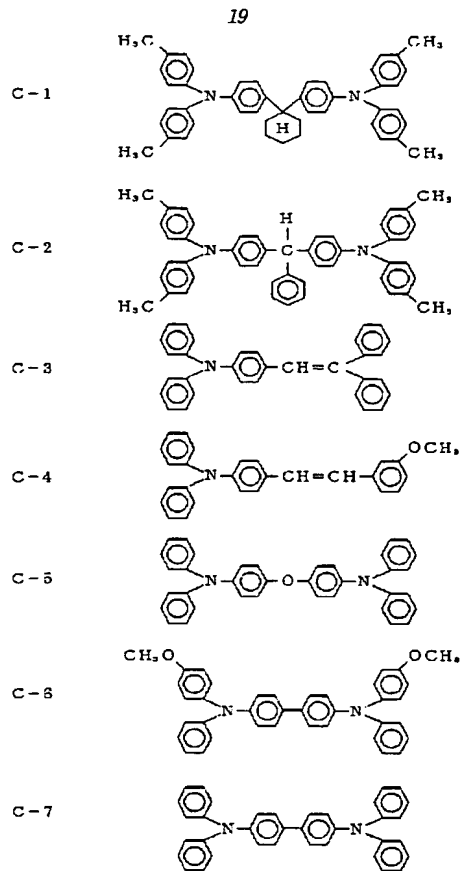


【0023】正孔輸送層材料としては、これまで正孔輸送層材料として用いられてきた材料をすべて利用することができるが、少なくとも2つの芳香族3級アミンを含み、かつ芳香族3級アミンがモノアリールアミン、ジアリールアミン、トリアリールアミンである化合物が好ましい。代表的な有用な芳香族3級アミンとして、USP No. 4, 175, 960、USP No. 4, 539, 507、昭63-264692によって開示されている化合物を利用することができる。また、USP No. 4, 720, 432に開示されているポルフィリン誘導体（フタロシアニン類）も有用な化合物である。以下に有用な正孔輸送層材料の具体例を示す。

【0024】

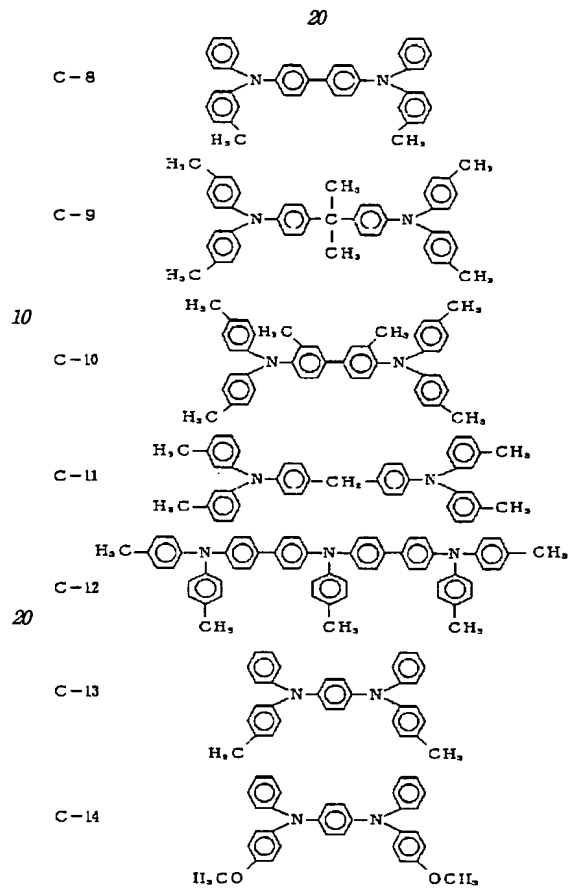
【表3-(1)】

40



【0025】

【表3-(2)】

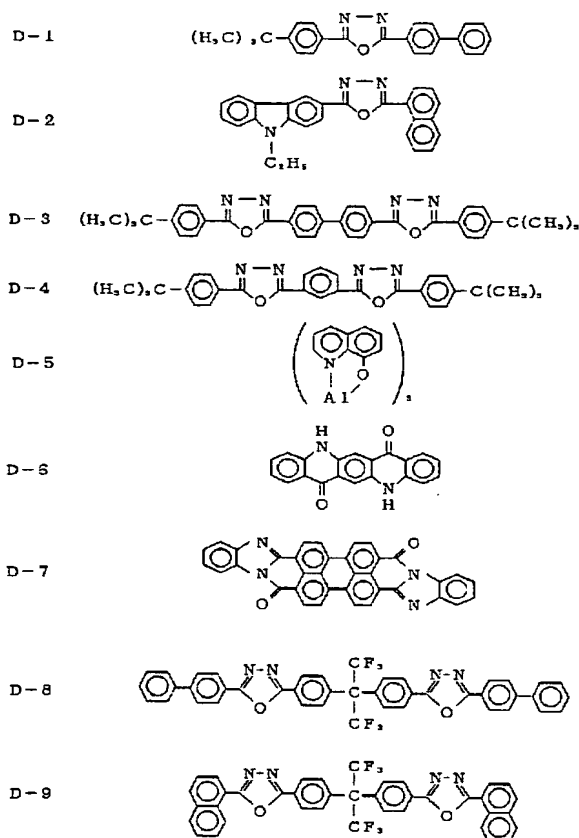


30 【0026】電子輸送層材料としては、これまで電子輸送層材料として使用されてきた公知の材料をすべて利用することができる。1つの好ましい電子輸送材料は、電子輸送能の発現ユニットであるオキサジアゾール環を少なくとも1つ以上含む化合物である。代表的な有用なオキサジアゾール化合物は、Appl. Phys. Lett 55, 1489 (1989) および日本化学会誌 1540 (1991) に開示されている。さらに、本発明の積層電界発光素子の電子輸送層に使用するために好ましい有機物質は8-ヒドロキシキノリンのキレートを含めた金属キレート化オキシノイド化合物である。さらに、

40 他の好ましい電子輸送層材料としては、1,4-ジフェニルブタジエンおよびテトラフェニルブタジエンのようなブタジエン誘導体、クマリン誘導体、ビスチリルベンゼン誘導体、ビスチリルアントラセン誘導体、ベンズオキサゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、オキサゾール誘導体、チアジアゾール誘導体、ナフタルイミド誘導体、ペリレンテトラカルボン酸ジイミド誘導体、キナクリドン誘導体等を挙げることができる。以下にこれらの具体例を示す。

50 【0027】

【表4】



【0028】

【実施例】以下、実施例により本発明を更に詳細に説明する。

【0029】実施例1

表面抵抗 $20 \Omega/\square$ の酸化錫インジウム (ITO) 陽極を有するガラス基板上に前記表2-1中のC-12で示されるトリフェニルアミン誘導体より成る厚さ40nmのホール輸送層、前記表1で示される化合物No. 3より成る厚さ15nmの発光層、前記D-8で示されるオキサジアゾール化合物より成る厚さ20nmの電子輸送層、前記D-5に示されるAlq₃よりなる厚さ25nmの電子注入層、原子比10:1のMgAg合金より成る厚さ200nmの陰極を順次真空蒸着により積層して図7に示すような電界発光素子を作製した。蒸着時の真空度は約 0.7×10^{-6} torrであり基板温度は室温である。この様にして作製した素子の陽極及び陰極にリード線を介して直流電圧を接続したところ、電流密度 $100 \text{ mA}/\text{cm}^2$ において印加電圧が9.7Vであり、緑色の明瞭な発光が長時間にわたって確認された。この時の発光波長は502nmにピークを有し、輝度は $1150 \text{ cd}/\text{m}^2$ であった。なお、この素子は1ヶ月室温

30 保存後においても明瞭な発光が認められた。

【0030】実施例2

表面抵抗 $20 \Omega/\square$ の酸化錫インジウム (ITO) 陽極を有するガラス基板上に前記表1に示される化合物No. 3より成る厚さ50nmのホール輸送層、前記D-5で示されるAlq₃よりなる厚さ50nmの発光層、原子比10:1のMgAg合金より成る厚さ200nmの陰極を順次真空蒸着法により積層して図2に示すような電界発光素子を作製した。蒸着時の真空度は 0.7×10^{-6} torrであり基板温度は室温である。この様にして作製した素子の陽極及び陰極にリード線を介して直流電源を接続したところ、電流密度 $30 \text{ mA}/\text{cm}^2$ において印加電圧が8.9Vであり、緑色の明瞭な発光が長時間にわたって確認された。この時の発光波長は520nmにピークを有し、輝度は $760 \text{ cd}/\text{m}^2$ であった。なお、この素子は1ヶ月室温保存後においても明瞭な発光が認められた。

【0031】実施例3

表面抵抗 $20 \Omega/\square$ の酸化錫インジウム (ITO) 陽極を有するガラス基板上に、前記C-12に示されるトリフェニルアミン誘導体より成る厚さ40nmのホール輸

送層、前記表 1 に示される化合物 No. 3 よりなる厚さ 15 nm の発光層、前記 D-5 で示される Alq₃ より成る電子輸送層、原子比 10:1 の MgAg 合金より成る厚さ 200 nm の陰極を順次真空蒸着により積層して図 4 に示すような電界発光素子を作製した。蒸着時の真空度は 0.7×10^{-6} torr であり基板温度は室温である。この様にして作製した素子の陽極及び陰極にリード線を介して直流電圧を接続したところ、電流密度 100 mA/cm² において印加電圧が 12.3 V であり、緑色の明瞭な発光が長時間にわたって確認された。この時の発光波長は 506 nm にピークを有し、輝度は 1060 cd/m² であった。なお、この素子は 1 ヶ月室温保存後においても明瞭な発光が認められた。

【0032】実施例 4

表面抵抗 $20 \Omega/\square$ の酸化錫インジウム (ITO) 陽極を有するガラス基板上に前記表 C-12 で示されるトリフェニルアミン誘導体より成る厚さ 40 nm のホール輸送層、前記表 1 で示される化合物 No. 2 に示されるピレン化合物よりなる厚さ 15 nm の発光層、前記 D-8 で示されるオキサジアゾール化合物より成る厚さ 20 nm の電子輸送層、前記 D-5 に示される Alq₃ より成る厚さ 25 nm の電子注入層、原子比 10:1 の MgAg 合金より成る厚さ 200 nm の陰極を順次真空蒸着により積層して図 7 に示すような電界発光素子を作製した。蒸着時の真空度は約 0.7×10^{-6} torr であり基板温度は室温である。この様にして作製した素子の陽極及び陰極にリード線を介して直流電源を接続し電圧を印加したところ、電流密度 100 mA/cm² において印加電圧が 9.0 V であり、緑色の明瞭な発光が長時間にわたって確認された。この時の発光波長は 500 nm にピークを有し、輝度は 1700 cd/m² であった。なお、この素子は 1 ヶ月室温保存後においても明瞭な発光が認められた。

【0033】実施例 5

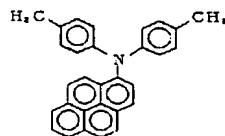
発光層に前記表 1 に示される化合物 No. 10 より成る厚さ 15 nm のピレン化合物及び電子輸送層に前記 D-9 より成る厚さ 20 nm のオキサジアゾール化合物を用いた以外は、前記実施例 1 と同様にして図 7 に示すような電界発光素子を作製した。この様にして作製した素子を駆動させたところ、電流密度 100 mA/cm² において印加電圧が 12.3 V であり、緑色の明瞭な発光が長時間にわたって確認された。この時の発光波長は 52

1 nm にピークを有し、輝度は 1000 cd/m² であった。なお、この素子は 1 ヶ月室温保存後においても明瞭な発光が認められた。

【0034】比較例 1

発光層に下記化合物 (化 2) で表されるアミノピレン誘導体を用いた以外は、実施例 1 と同様にして図 7 に示すような電界発光素子を作製した。この素子を同様に発光させたところ青緑色の発光が認められた。しかし、この素子は、1 カ月室温保存後においては発光は認められなかった。

【化 2】



【0035】

【発明の効果】本発明の電界発光素子は、有機化合物の構成材料として前記一般式 (I) (化 1) で表される化合物を用いたことから、発光性能が長期間にわたって持続し、耐久性に優れたものである。

【図面の簡単な説明】

【図 1】2 枚の電極間に発光層単独を挟持する電界発光素子の模式断面図である。

【図 2】2 枚の電極間に発光層と正孔輸送層を挟持する電界発光素子の模式断面図である。

【図 3】2 枚の電極間に発光層と電子輸送層を挟持する電界発光素子の模式断面図である。

【図 4】2 枚の電極間に正孔輸送層、発光層及び電子輸送層をその順序で挟持する電界発光素子の模式断面図である。

【図 5】図 2 において正孔輸送層が 2 層以上からなる電界発光素子の模式断面図である。

【図 6】図 3 において電子輸送層が 2 層以上からなる電界発光素子の模式断面図である。

【図 7】図 4 において正孔輸送層と電子輸送層の何れかもしくは両層が少なくとも 2 層以上からなる電界発光素子の模式断面図である。

【符号の説明】

1……基板、2、4……電極、3a……発光層、3b……電子輸送層、3c……正孔輸送層。

【図 1】



【図 2】



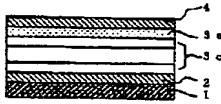
【図 3】



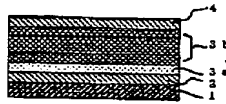
【図 4】



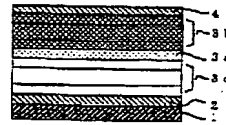
【図 5】



【図 6】



【図 7】



フロントページの続き

(72)発明者 左近 洋太
 東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式
 会社リコー内

BEST AVAILABLE COPY